_ НАНОРАЗМЕРНЫЕ И НАНОСТРУКТУРИРОВАННЫЕ _____ МАТЕРИАЛЫ И ПОКРЫТИЯ

УДК 692.175.2;5.8;539.199

МОДИФИКАЦИЯ ЛАТЕКСНЫХ ПОЛИМЕРОВ НАПОЛНЕНИЕМ ВЫСОКОДИСПЕРСНЫМ ПОРОШКОМ ЖЕЛЕЗА

© 2019 г. Т. Р. Асламазова^{1, *}, В. В. Высоцкий¹, В. И. Золотаревский¹, В. А. Котенев¹, В. А. Ломовской ¹, А. Ю. Цивалзе¹

¹Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН, Ленинский пр., 31, корп. 4, Москва, 119071 Россия *e-mail: t.aslamazova@yandex.ru Поступила в редакцию 01.02.2019 г. После доработки 06.05.2019 г. Принята к публикации 13.05.2019 г.

Проведена модификация алкил(мет)акрилатных полимеров, полученных методом водно-дисперсионной полимеризации, наполнением их высокодисперсным металлическим порошком с целью выяснения возможности усиления физико-механических свойств композиционного материала. Изучена структура наполненного полимерного материала в зависимости от высокоэластичных свойств последнего.

Ключевые слова: наполнение, дисперсность, физико-механические свойства, композиционный полимерный материал, эластичность полимера

DOI: 10.1134/S0044185619060020

введение

Одним из методов модификации полимеров является наполнение их твердыми дисперсными (порошкообразными) материалами с получением дисперсно-наполненных композиционных материалов [1–4].

Наполнение полимерной матрицы с улучшением физико-механических свойств позволяет отнести наполнители к активным материалам. В этом случае величина поверхностной энергии является важной характеристикой, так как характер межфазного взаимодействия зависит от соотношения величин энергии матрицы и наполнителя. Наполнитель тем активнее, чем больше энергия адгезии между полимером и наполнителем по сравнению с энергией когезии между макромолекулами. Наиболее эффективно применение наполнителей для усиления полимеров с гибкими цепями, т.е. низким уровнем межмолекулярного взаимодействия. Твердые наполнители обеспечивают повышение прочности, температур плавления, электропроводимости и снижают степень набухания, расход полимеров и себестоимость наполненных материалов.

При добавлении активного наполнителя активные центры взаимодействуют с макромолекулами и образуют различные типы связей: физические, водородные, химические. В результате этого взаимно ограничивается подвижность макромолекул и образуются упорядоченные надмолекулярные структуры. Наибольший эффект упрочнения достигается в том случае, когда образуется мономолекулярная пленка, так как ориентирующее действие поверхности наполнителя быстро убывает с расстоянием и практически не распространяется дальше первого слоя макромолекул. Если будет достаточно количество наполнителя, то между его частицами может находиться предельно ориентированная бимолекулярная пленка полимера.

Кроме того, согласно статической теории распределения микротрещин прочность полимера должна возрастать с уменьшением его толщины. Это особенно заметно у слоистых пластиков, у которых наполнитель с большой поверхностью распределяется в полимере в виде достаточно упорядоченной системы тонких параллельно ориентированных пленок с очень высокой прочностью.

В наполненной системе образовавшиеся связи полимера при деформации разрушаются и вновь восстанавливаются в новом положении, в результате чего происходит выравнивание перенапряжений, т.е. усиление полимера. Кроме того, развивающаяся микротрещина, упираясь в частицу наполнителя, прекращает свой рост и может возобновить его только при напряжении.

Таким образом, увеличение механической прочности полимерной композиции при введе-

нии наполнителя обусловлено силами адгезии и упрочнением самого полимера за счет уменьшения его толщины и ориентации макромолекул.

В соответствии с представлением о том, что идеально наполненный полимер является системой тонких полимерных пленок, фиксированных между частицами наполнителя и удерживаемых силами адгезии прочность полимерной композиции должно повышаться с возрастанием числа и уменьшения размеров частиц наполнителя. Однако это верно до определенного предела. По мере увеличения дисперсности и количества наполнителя становится невозможным равномерным распределение сравнительно небольшого объема полимера по огромной поверхности наполнителя и прочность начинает падать.

Кроме повышения прочности, наполнители могут изменить и другие свойства полимеров.

1. Наполнители повышают термостойкость и снижают горючесть. Так применение асбестового наполнителя позволяет получить материалы, выдерживающие кратковременный нагрев до 10000°С.

2. Метало-наполненные полимеры, где наполнитель — порошкообразные металлы, отличаются высокой прочностью, термостойкостью и теплостойкостью, электропроводимостью.

3. Некоторые метало-наполненные полимеры, вследствие своей дешевизны и доступности заменяют цветные и драгоценные металлы в производстве вкладышей подшипников, в радиотехнике, при изготовлении магнитных лент (наполнители — Pt, Pd, Ra, Ir), для защиты от радиации (наполнитель — свинец).

4. Полимеры, наполненные порошкообразными ферритами (например, никель – цинковыми) обладают магнитными свойствами. Из них изготавливают различные изделия, намагничивают их и используют для уплотнения дверей бытовых холодильников. Другая область применения таких материалов телевидение, магнитно-управляемые контакты искусственного сердца, карты памяти в ПК.

5. Твердые наполнители, вводимые в состав лаков и красок, шпатлевок, грунтовок повышают прочность пленок, снижают усадку и внутреннее напряжение, возникающее в процессе высыхания покрытий.

Ранее в ряде работ [5-10] исследованы физикохимические и физико-механическкие свойства акрилатных полимеров и их полимерных композиций с водорастворимыми модификаторами с целью выявления областей проявления диссипативных потерь процессов μ -релаксации в широком интервале отрицательных температур, а также процесса α -релаксации. Была доказана возможность привлечения метода динамической механической релаксационной спектроскопии для описания эффекта отрицательных температур на свойства латексных полимеров.

В последующих работах [11] была исследована возможность улучшения физико-механических свойств акрилатных полимеров их модификацией при наполнении не только модификаторами, но и высокодисперсным наполнителем — порошком железа. Так как по величине свободной поверхностной энергии металлы и их оксиды являются наполнителями с высокой энергией поверхности, то межфазное взаимодействие поверхности матрицы и наполнителя способствует упрочнению композиционного полимера, что и было обнаружено в работе с применением метода релаксационной спектроскопии при оценке дефекта модуля полимеров, коррелирующего с их упругими свойствами.

В настоящей работе изучено влияние высокодисперсного порошка железа на структуру алкил(мет)акрилатных полимеров различной эластичности с учетом распределения его частиц в объеме композиционного материала с привлечением атомно-силовой и сканирующей микроскопии, а также на их упругие свойства с привлечением динамической релаксационной спектроскопии.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Для исследования были привлечены алкил(мет)акрилатные латексные полимеры с температурой стеклования ($T_{\rm cr}$): 5, 8, 15 и 56°С, далее именуемые как AK1, AK2, AK3, AK4, соответственно.

Средний размер частиц латексов и распределение частиц по размеру оценивали с использованием анализатора размеров частиц методом динамического рассеяния света Zeta sizer Nano-Zs (Malvern). Их размер варьируется от 10 до 100 нм.

Высокодисперсный порошок железа фирмы Sigma-Aldrich с размером частиц от 0.5 до 3.8 мкм вводился при концентрации 1 мас. %.

Для преодоления седиментации порошка железа в ходе приготовления полимерных пленок использовали полимерный водорастворимый полиакрилатный загуститель ПА2100 фирмы Глюка с молекулярной массой, равный 2100, в концентрации 1 мас. % на водную фазу.

Пленки готовили отливом до и после наполнения полимерных дисперсий на тефлоновой подложке.

Электронные микрофотографии полимерных пленок, наполненных высокодисперсным порошком железа, получены с привлечением сканирующего электронного микроскопа Quanta650.

Оценка модуля сдвига и дефекта модуля проведена на основе анализа температурной зависимости частоты колебательного процесса в температурном интервале от -150 до +50°C в режиме свободных затухающих крутильных колебаний



Рис. 1. Микрофотография наполненных пленок АК1 (а, в) и АКЗ (б, г), полученных с привлечением сканирующей микроскопии.

при частоте $\nu \approx 1$ Ги на горизонтальном крутильном маятнике с привлечением метода динамической релаксационной спектроскопии [12-15].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Перед тем, как обсудить модификацию латексных полимеров наполнением высокодисперсным порошком железа, целесообразно обратить внимание на особенности проявления полимера различной эластичности в присутствии наполнителя и на характеристику частиц последнего с привлечением сканирующей и атомно-силовой микроскопии.

На рис. 1 представлены микрофотографии частиц железа в полимерной пленках АК1 и АК3, характеризующихся температурой стеклования 5 и 15°C, полученные с применением сканирующей микроскопии.

Видно, что частицы распределяются в полимере хаотично по всему объему. При практически одинаковой визуальной картине распределения порошка в обоих полимерах можно отметить различие в полимерной неоднородности, проявляющейся в большей степени в случае АКЗ с более высокой температурой стеклования. Можно разглядеть области с группирующимися частицами в ходе формирования пленки при высыхании латексного связующего, по-видимому, благодаря способности железа к намагничиванию (в), что может усиливаться в более жестком полимере (АКЗ). Можно также увидеть области полимера (г), ориентированные вокруг "группировок" металлических частиц, что привлекает внимание в связи с анализом эффекта поверхности частиц железа на свойства наполненного полимера. Максимальный размер



Высота 24 мкм

Рис. 2. Микрофотография частиц железа, полученных с применением сканирующей (а) и атомно-силовой микроскопии (б).

частиц железа, отмеченный на рис. в, соответствует торговой характеристике порошка фирмы Sigma-Aldrich.

На рис. 2 представлены микрофотографии частиц железа, полученные с применением сканирующей и атомно-силовой микроскопии. Видно, что поверхность частицы имеет дырочные дефекты (а), которые могут способствовать более тесному контакту полимера с металлом.

Из сопоставления размера частиц железа (рис. 26), полученных при их сканировании на подложке в атомно-силовом микроскопе, с частицами (рис. 1в), для которых максимальный диаметр в объеме полимера составляет 3.8 мкм, следует, что размер частиц, оцениваемый при индентировании на подложке АСМ, превышает их реальное значение. Это указывает на их сдавливание под нагрузкой кантилевера и подтверждает тем самым мягкие свойства железа. В литературе имеются данные о перспективе использования высокодисперсного порошка железа в качестве наполнителя с учетом его свойств, таких как большая магнитная проницаемость и малая коэрцитивная сила, которые характеризуют железо как магнитомягкий металл благодаря способности быстро намагничиваться и быстро размагничиваться при снятии магнитного поля [16, 17].

Весовой и атомный анализ высокодисперсного порошка железа в пленках латексных полимеров АК1 и АК3 (табл. 1), полученный с привлечением энерго-дисперсионного рентгеновского микроанализа на сканирующем микроскопе, отражает элементарный состав алкил(мет)акрилового полимера, синтезированного в присутствии персульфата натрия в качестве инициатора полимеризации, с наполнителем высокодисперсным порошком железа. Учет теоретического атомарного содержания кислорода в мономерном звене полимера по сравнению с содержанием других атомов, его составляющих, указывает на содержание кислорода выше ожидаемого. Так для полимера АКЗ соотношение массового содержания кислорода

Полимер	Al	X 1	АК1 п	рогрев	A	Χ3	АКЗ п	рогрев
элемент	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %	мас. %	ат. %
С	55.75	77.89	53.05	71.55	51.33	76.62	51.36	71.33
0	10.02	10.51	16.63	16.84	8.47	9.50	17.55	18.30
Na	2.82	2.06	6.40	4.51	1.95	1.52	2.26	1.64
S	0.49	0.26	0.74	0.37	0.37	0.21	0.53	0.28
Fe	30.92	9.29	23.18	6.72	37.88	12.16	28.30	8.45
Общий %	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00	100.00

Таблица 1. Весовой и атомный анализ наполненных латексных пленок АК1 и АК3 до и после их прогрева при 30°С

по элементарному анализу составляет 77:9, тогда как оно в мономерном звене составляет 180:80. В связи с этим "излишек" содержания кислорода можно связать с его присутствием в виде оксидной формы на поверхности железа. Наличие оксидов на поверхности железа может способствовать повышению поверхностной энергии и возможности взаимодействия полимер-наполнитель.

Подтверждением этого могут служить результаты *in-situ* исследований коррозии ряда металлов (железа и цинка) в дистиллированной воде [18, 20], в которой обнаружены первые признаки проявления питтинговой коррозии уже через 10–20 мин. Пленкообразование с использованием водно-дисперсионного полимерного связующего в наших опытов протекало в течение не менее двух суток.

Таким образом, из рис. 1, 2 и табл. 1 следует, что высокодисперсный порошок железа может быть отнесен к активным наполнителям, для которых межфазная энергия взаимодействия должна быть достаточной для взаимодействия полимер-металл и которые могут вызвать изменение физико-механических и физико-химических свойств полимера.

Интересно обратить внимание на эффект температуры, значительно превышающей температуру стеклования полимеров AK1 и AK3 с акцентом на содержание железа в пленках. С повышением температуры и переходом полимера в вязкотекучее состояние появляется возможность протекания процесса седиментации, проявляющееся в снижении массовой и атомной концентрации железа в поверхностном слое пленки. Даже используемый при формировании пленок загуститель (полиакрилат натрия) не снижает этот эффект.

Основываясь на этих данных, далее исследована структура наполненных алкил(мет)акриловых полимеров различной эластичности. На рис. 3 представлена структура поверхностного слоя пленок полимеров AK1, AK2, AK3 и AK4, которые характеризуются температурой стеклования 5, 8, 15 и 56°С соответственно, и ее изменение после введения наполнителя. Как следует из рис. За, в случае полимера AK1 ($T_{\rm cr}$ 5°C) пленкообразование происходит в результате коалесценции латексных частиц с полной потерей их индивидуальности. В ненаполненных пленках латексные частицы удается обнаружить в AK2, AK3 и AK4, температура стеклования которых 8, 15 и 56°C.

В наполненных системах частицы железа обнаруживаются в пленке AK1. Чем выше температура стеклования полимера, тем более четко проявляются латексные частицы и частицы наполнителя. В случае самого жесткого из изученных полимеров AK4 (3) отчетливо просматриваются латексные частицы, а также частицы железа, которые покрыты полимерной пленкой скорее всего благодаря взаимодействию полимера с поверхностными группами (оксидными) наполнителя.

На рис. 4 представлена температурно-частотная зависимость релаксационных процессов, протекающих в ненаполненных и наполненных порошком железа полимерах AK1, AK2 и AK3.

Видно, что эластичные свойства полимера существенно влияют на проявление эффекта наполнителя на зависимость частоты колебательного процесса от температуры, а следовательно, и на протекание релаксационного процесса.

Основываясь на температурно-частотной зависимости, можно оценить значение дефекта модуля ΔG , характеризующего упругие свойства системы, в зависимости от эластичности системы и ее наполнения порошком железа. Значение ΔG оценивают из температурной зависимости частоты колебательного процесса релаксации по величине спада кривой при температуре стеклования полимера [11].

Чем выше дефект модуля, тем жестче полимер и тем меньше ее упругость. Так как модуль сдвига полимера G, характеризующий способность материала упруго деформироваться под силовой нагрузкой, прямо пропорционален величине дефекта модуля, то характеризуя упругость системы с его учетом, можно сделать определенный вывод об изменении модуля сдвига [11, 21].



Рис. 3. Топография поверхностного слоя пленок аклкил(мет)акриловых полимеров AK1 (а, б), AK2 (в, г), AK3 (д, е) и AK4 (ж, з) в отсутствии (а, в, д, ж) и присутствии высокодисперсного порошка железа (б, г, е, з).

В табл. 2 представлены также данные о значении дефекта модуля ΔG , характеризующего упругие свойства системы, до и после ее наполнения.

При сопоставлении упругих сил AK1, AK2 и AK3 наблюдается увеличение дефекта модуля полимера, что коррелирует с ростом $T_{\rm ct}$ и соответствует снижению его упругости и повышению жесткости полимера. Рост упругости системы в наполненной системе по сравнению с ненаполненным полимером может быть обусловлен нарушением межмолекулярных связей в присутствии активного порошка железа.



Рис. 4. Температурная зависимость колебательного процесса релаксации в полимерах AK1 (a), AK2 (б), AK3 (в) в отсутствии (кривые *I*) и присутствии (кривые *2*) наполнителя.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Из полученных результатов следует возможность усиления физико-механических свойств композиционного материала модификацией алкил(мет)акрилатных полимеров при наполнении их высокодисперсным металлическим порошком. Установлена структура наполненного полимерного материала в зависимости от высокоэластичных свойств последнего.

Установлено также, что высокодисперсный порошок железа распределяется в эластичных полимерах хаотично по всему объему. Его частицы группируются благодаря способности намагничиваться в ходе формирования пленки при высыхании латекса.

Наличие оксидов на поверхности железа может способствовать повышению поверхностной энергии и возможности взаимодействия полимер-наполнитель. В результате этого полимер "обволакивает" области группирующихся частиц железа, обуславливая усиление свойств композиционного полимера.

Показан рост дефекта модуля полимерного материала, сопровождающийся повышением его жесткости.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы ФНИ: Разработка новых селективных методов синтеза химических соединений, веществ и материалов с практически полезными свойствами, установление фундаментальных закономерностей "структура—свойство", разработка новых физико-химических методов анализа.

N⁰	Полимер	Присутствие наполнителя	Дефект модуля $\Delta G \times 10^9$, кг/см ²
1	AK1	_	0.21
2	AK2	—	0.34
3	AK3	_	0.63
4	AK1	+	0.17
5	AK2	+	0.28
6	AK3	+	0.38

Таблица 2. Физико-механические свойства ненаполненных и наполненных алкил(мет)акриловых полимерных пленок

Работа выполнена в рамках государственного задания ИФХЭ РАН, тема "Физикохимия функциональных материалов на основе архитектурных ансамблей металл-оксидных наноструктур, многослойных наночастиц и пленочных нанокомпозитов", номер государственной регистрации АААА-А19-119031490082-6.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1. *Пиатти Дж.* Достижения в области композиционных материалов. М.: Металлургия, 1982.
- Берлин А.А., Пахомова Л.К. // Высокомолек. соед. А. 1990. Т. 32. № 7. С. 1154.
- Кербер М.Л. Полимерные композиционные материалы. Структура. Свойства. Технологии. СПб: Профессия, 2008.
- Яковлев А.Д. Химия и технология лакокрасочных покрытий. Л., 1981.
- Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 6. С. 590.
- Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2016. Т. 52. № 6. С. 1012.
- Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита маткриалов. 2014. Т. 50. № 5. С. 519.
- Асламазова Т.Р., Аверин А.А., Золотаревский В.И., Ломовская Н.Ю., Котенев В.А., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2017. Т. 53. № 3. С. 437.
- 9. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. //

Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 1. С. 92.

- Асламазова Т.Р., Золотаревский В.И., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 2. С. 173.
- 11. Асламазова Т.Р., Котенев В.А., Ломовская Н.Ю., Ломовской В.А., Цивадзе А.Ю. // Теоретические основы химической технологии. 2019. Т. 53. № 3. С. 1.
- Бартенев Г.М. Структура и релаксационные свойства эластомеров. М.: Химия, 1979. 382 с.
- Тагер А.А. Физикохимия полимеров. М.: Научн. мир, 2007. 545 с.
- Ломовской В.А., Абатурова Н.А., Ломовская Н.Ю., Хлебникова О.В., Галушко Т.Б. // Материаловедение. 2010. № 1. С. 29.
- 15. Валишин А.А., Горшков А.А., Ломовской В.А. // Известия РАН. Механика твердого тела. 2011. № 2. С. 169.
- 16. *Лахтин Ю.М.* Металловедение и термическая обработка металлов. М.: Альянс, 2015.
- Преображенский А.А., Бишард Е.Г. Магнитные материалы и элементы. М.: Высшая школа, 1986.
- 18. Котенев В.А., Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2005. Т. 41. № 6. С. 547.
- Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Юрасова Т.А., Терехова Е.В., Малеева М.А., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2015. Т. 51. № 6. С. 656.
- Петрунин М.А., Максаева Л.Б., Гладких Н.А., Наркевич Е.Н., Юрасова Т.А., Рыбкин А.А., Терехова Е.В., Котенев В.А., Каблов Е.Н., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2018. Т. 54. № 5. С. 457.
- 21. Асламазова Т.Р., Ломовской В.А., Котенев В.А., Цивадзе А.Ю. // Физикохимия поверхности и защита материалов. 2019. Т. 55. № 1. С. 65.

ФИЗИКОХИМИЯ ПОВЕРХНОСТИ И ЗАЩИТА МАТЕРИАЛОВ том 55 № 6 2019